

*З.О. Знак, д-р техн. наук, доцент, І.М. Романович, В.О. Васійчук, канд. техн. наук, доцент
(Національний університет "Львівська політехніка")
О.Ф. Бабаджанова, канд. техн. наук, доцент
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

УТИЛІЗАЦІЯ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ З ОТРИМАННЯМ РАДІАЦІЙНО-ЗАХИСНИХ МАТЕРІАЛІВ

Стаття присвячена комплексному вирішенню проблем розробки нових радіаційно-захисних матеріалів та утилізації багатотоннажних відходів коксохімічних виробництв. Метою роботи було дослідження радіаційно-захисних властивостей полімерної сірки, отриманої кислотною конверсією натрію тіосульфату за присутності олігомерних іоногенних поверхнево активних речовин. Встановлено, що коефіцієнт поглинання іонізуючого випромінювання зростає із збільшенням молекулярної маси полімеру. Це зумовлене зменшенням енергії хімічних зв'язків між атомами сірки в макромолекулі. Отримані результати слугуватимуть підґрунтям для розроблення нової технології полімерної сірки як дешевого ефективного радіаційно-захисного матеріалу.

Ключові слова: іонізуюче випромінювання, радіаційно-захисні матеріали, натрій тіосульфат, полімерна сірка.

Вступ і постановка проблеми.

В енергетичному балансі України близько 50 % електроенергії виробляють атомні електростанції (АЕС). Хоча до використання АЕС існує чимало засторог з боку суспільства, а їх експлуатація пов'язана з низкою проблем технічного й, навіть, політичного характеру альтернативи їм на теперішній час немає. Сучасний розвиток так званих альтернативних джерел енергії є дуже далеким від того, щоб з ринку електроенергії витіснити АЕС. Відтак актуальним залишається розширення мережі АЕС, зокрема добудови нових енергоблоків, реконструкція існуючих тощо [1, 2]. На порядку денному стоїть також створення вітчизняного повного ядерного циклу, адже незважаючи на поклади уранових руд в Україні, тепловиділяючі елементи (ТВЕЛ) Україна закуповує в Російській Федерації, куди ж відправляє відпрацьовані ТВЕЛ на переробку. Складною проблемою залишається й реконструкція укриття над зруйнованим енергоблоком Чорнобильської АЕС. Вирішення вказаних проблем вимагає також й нових радіаційно-захисних матеріалів для забезпечення потреб відповідних технологій захисту від іонізуючого випромінювання. Окрім того, потреба в таких матеріалах зумовлена й розвитком радіаційно-хімічних технологій [3] в галузях органічного синтезу і композитів, очищення газів, знезараження природних та кондиціонування стічних вод, які порівняно із традиційними технологіями хімічної промисловості є значно ефективнішими.

Серед перспективних напрямків створення ефективних радіаційно-захисних матеріалів є розробка композитів із застосуванням полімерної та кополімерної сірки [4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Проблемі розробки радіаційно-захисних матеріалів нового покоління в останні роки надається чимала увага. Зокрема, встановлено, що бетони та будівельні вироби на їх основі, які містять добавки сірки, в тому числі, модифікованої дициклопенадієном, характеризуються високою радіаційною стійкістю [4, 5]. Автори це пояснюють саме наявністю в кополімерах чисельних зв'язків S-S та їх руйнуванням під дією іонізуючого випромінювання. Тому застосування кополімерної сірки як в'язучого при виготовленні бетонних конструкцій значно покращує їх радіаційно-захисні властивості відповідних будівельних матеріалів. Однак недоліком запропонованої технології є застосування високотоксичного та леткого дициклопентадієну, що ускладнює виробництво будівельних конструкцій, створює небезпеку для працюючих та довкілля.

Результати попередніх досліджень свідчать, що значно простішою як в технологічному, так й екологічному аспектах є технологія полімерної сірки, що ґрунтується на кислотній переробці розчинів натрій тіосульфату, які, у свою чергу, є складовою багатотоннажних відходів коксохімічної промисловості [6]. Варто наголосити, що зараз ці відходи практично не утилізують, а скидають у природні водойми, що завдає екосистемам значної шкоди, оскільки

натрій тіосульфат спричиняє дефіцит розчиненого у воді кисню. Було встановлено, що отримані продукти – полімерна сірка, є не тільки хорошими вулканізаторами, але й мають яскраво виражені радіаційно-захисні властивості [7]. Оскільки роботи були спрямовані на пошуки ефективних стабілізаторів полімерної сірки, то значний інтерес викликало вивчення радіаційно-захисних властивостей отриманих відповідних продуктів.

Мета роботи: вивчення радіаційної стійкості продуктів кислотної переробки відходів коксохімічних виробництв за присутності додатків різної природи, які беруть участь в стабілізації полімерної сірки за різними механізмами.

Експериментальна частина.

Об'єктами досліджень були продукти, що утворюються під час кислотної конверсії розчину натрій тіосульфат (350...400 г/л) за присутності додатків органічної природи – олігомеру вінілацетату та малеїнової кислоти (ВА-МАНГ), олігомеру N,N-диметиламіноетилметакрилату та бутилакрилату (ДМАЕМ-БА), а також іоногенна ПАР типу SB-10. Їх вибір зумовлений тим, що вони належать відповідно до поверхнево активних речовин катіонного та аніонного типів, відтак можуть стабілізувати макромолекули полімерної сірки, що утворюються під час кислотної конверсії натрій тіосульфату, за катіоно-аніонним механізмом. Конверсію натрій тіосульфату здійснювали концентрованою (35,5 %) хлоридною кислотою в термостатованому реакторі з мішалкою об'ємом 200 см³ в діапазоні температур 20...70 °С. Отримані продукти промивали дистильованою водою, висушували до сталої маси за температури ≈ 30 °С, подрібнювали і просіювали крізь сито 0,073 мм. Порошкоподібні продукти порціями поміщали у циліндричні форми, в яких їх ущільнювали під надлишковим тиском 0,1 МПа (використання вищих тисків не є доцільним, оскільки отримані продукти відрізняються адгезійними властивостями, внаслідок чого одні спресовуються, а інші – лише дещо ущільнюються). Після вимірювання мікрометром товщини спресованого у формі шару матеріалу здійснювали вимірювання густини потоку випромінювання (част/хв·см²). Форми встановлювали над джерелом іонізуючого випромінювання на відстані 10 мм (рис. 1).

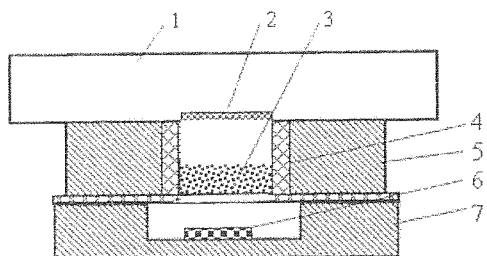


Рис. 1. Установка для дослідження радіаційно-захисних властивостей продуктів кислотної переробки відходів коксохімічних виробництв:

1 – радіометр; 2 – вікно радіометра; 3 – досліджуваний матеріал; 4 – форма; 5 – калібрувальна рамка; 6 – джерело іонізуючого випромінювання; 7 – контейнер

Як джерело випромінювання використовували елемент ⁶⁰Со з робочою площею $5 \cdot 10^{-5}$ м² та енергією випромінювання 0,51...1,33 МеВ. Безпосередньо над досліджуваним зразком розташовували радіометр РКС-20.03. Початкова потужність дози випромінювання дорівнювала 16,28 мР/год. Радіаційно-захисні властивості зразків оцінювали за величиною інтегрального коефіцієнта послаблення іонізуючого випромінювання (n), який обчислювали за відношенням початкової густини потоку випромінювання до тієї, що проникла через шар досліджуваного матеріалу. Отримані результати зіставляли з результатами, отриманими для ромбічної сірки як еталону.

Результати та обговорення

Результати досліджень радіаційно-захисних властивостей усіх отриманих продуктів, а також ромбічної сірки кваліфікації ОСЧ як еталона порівняння, подано на рис. 2.

Висока достовірність отриманих результатів підтверджується величиною достовірності апроксимації рівнянь регресії, що описують залежності інтегрального коефіцієнта поглинання від товщини шару матеріалу у вигляді полінома, які в усіх випадках є більшими 0,98, а для еталона (ромбічної сірки) – 1 (відповідні коефіцієнти полінома третього степеня та величини достовірності апроксимації подані в таблиці).

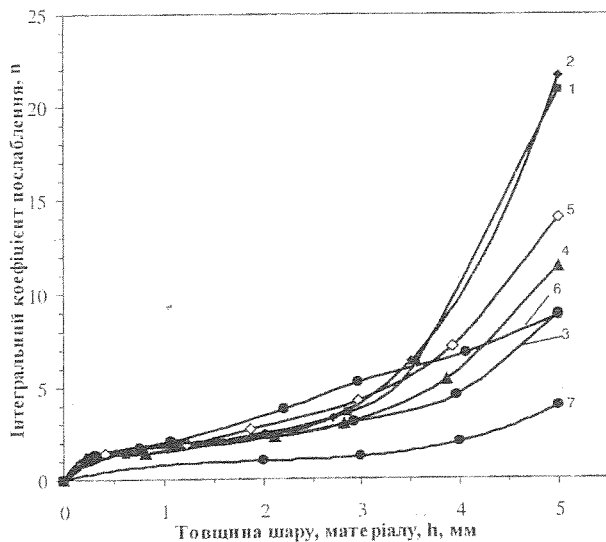


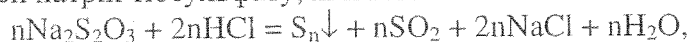
Рис. 2. Залежність інтегрального коефіцієнта поглинання (n) від висоти шару матеріалу (h): продукти утворені за присутності: 1, 4 – ДМАЕМ-БА; 2, 5 – ВА-МАНГ; 3, 6 – SB-10; вміст додатку (y %): 1, 2, 3 – 0,2; 3, 4, 5 – 1; 7 – стандарт (ромбічна сірка)

Значення коефіцієнтів полінома $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$ та величини достовірності апроксимації (R^2) для залежностей 1-7 (рис. 2)

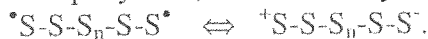
Таблиця

№ залежності	Значення коефіцієнта				R^2
	a	b	c	d	
1	0,4092	- 1,8201	3,0297	0,1254	0,9959
2	0,4266	- 1,9179	3,2354	0,1299	0,9940
3	0,2071	-1,2527	2,8053	0,2096	0,9828
4	0,2149	- 1,0888	2,2967	0,2894	0,9812
5	0,2266	- 1,1067	2,6407	0,1546	0,9942
6	0,0400	- 0,2724	2,0573	0,2638	0,9898
7	0,0949	-0,5637	1,2484	0,0005	1,000

Найменш виражені радіаційно-захисні властивості (рис. 2, залежність 7) притаманні ромбічній модифікації сірки, що можна пояснити строгою циклічною конфігурацією молекули S_8 та відповідно рівноцінністю зв'язків у ній (енергія зв'язку S-S дорівнює 2,69 eV (259,72 кДж)). Продукти, утворені за присутності в реакційному середовищі додатків різної природи, характеризуються значно вищими радіаційно-захисними властивостями (рис. 2, залежності 1-6). Очевидно, що це зумовлене особливостями будови утворених продуктів. Під час кислотної конверсії натрій тіосульфату, який можна описати загальним рівнянням



утворюється атомарна сірка, яка є бірадикалом, а тому атоми S швидко рекомбінують з утворенням макроланцюгових молекул S_n . Таким макроланцюгам притаманні дві резонансні форми [8], в яких вони можуть перебувати, залежно від умов реакційного середовища

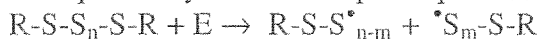


Тому ці макрофрагменти можуть реагувати як із катионо-, так і аніонодонорними речовинами, зокрема, ВА-МАНГ та ДМАЕМ-БА. При цьому реакція супроводжується відбувається обривом ланцюгового макрофрагмента, тобто відбувається його стабілізація. Енергія зв'язку S-S в макромолекулах полімерної сірки приблизно дорівнює 1,51 eV (145,7 кДж), що значно менше, ніж у ромбічній сірки. Однак, залежно від швидкості утворення макроланцюга полімерної сірки та його взаємодії із додатками, утворюються продукти із різною середньою молекулярною масою полімеру та певними особливостями просторової будови. Із збільшенням молекулярної маси стерична будова продукту стає складнішою, відбувається взаємодія між окремими фрагментами макроланцюга на міжатомному рівні, що впливає на величину енергії хімічних зв'язків між атомами сірки S-S в межах ланцюга. Зменшення енергії цих хімічних зв'язків зумовлює покращення радіаційно-захисних властивостей матеріалу, оскільки руйнування зв'язків S-S потребує менше енергії іонізуючого випромінювання. При цьому енергетичний спектр випромінювання, що поглинається таким матеріалом значно розширюється.

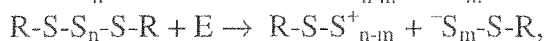
Як видно із рис. 2, за меншого вмісту додатків у реакційному середовищі радіаційно-захисні властивості продуктів покращуються. Це однозначно вказує на те, що молекулярна маса полімеру є більшою, а відповідно середнє значення енергії хімічного зв'язку між атомами сірки є меншим, ніж у випадку, коли реакційна система містить більше додатків. Збільшення вмісту додатків у реакційному середовищі спричиняє збільшення швидкості їх взаємодії із макрофрагментами полімерної сірки, які формуються у цій самій системі, що в підсумку зумовлює зменшення середньої молекулярної маси продукту. Виконані термомеханічні дослідження підтверджують, що середня молекулярна маса отриманих полімерів зменшується із збільшенням концентрації додатків у реакційному середовищі. Відповідно за менших молекулярних мас енергія хімічного зв'язку між атомами сірки є більшою, відтак радіаційно-захисні властивості продуктів погіршуються, порівняно з полімерами, що мають вищі молекулярні маси.

Серед продуктів, отриманих конверсією натрій тіосульфату, найгірші радіаційно-захисні властивості мають полімери, отримані за наявності ПАР SB-10, що одночасно підтверджує його високу ефективність як стабілізатора полімерної сірки, тобто утворення полімерних речовин із відносно низькою молекулярною масою.

Хороші радіаційно-захисні властивості високомолекулярних продуктів кислотної конверсії натрій тіосульфату пояснюються перебігом двох оборотних процесів. Спершу внаслідок взаємодії іонізуючого випромінювання з макромолекулами полімерної сірки відбувається їх деструкція



або



де R – фрагмент (радикал, іон) органічного додатку-стабілізатора; E – поглинута енергія.

Тобто поглинута енергія витрачається на руйнування хімічних зв'язків S-S. Внаслідок цього утворюються полімерні фрагменти з меншими молекулярними масами на кінцях яких розташовані атоми з неспареними електронами, або їх резонансні форми – у вигляді іонів. Оскільки полімерна сірка перебуває у твердому стані, то рухливість новоутворених фрагментів є дуже низькою – на рівні теплового коливання, а дифузія в об'ємі твердого зразка практично неможлива. Тому макрофрагменти полімерної сірки, що мають високу реакційну спроможність, знову реагують між собою з відновленням попередніх хімічних зв'язків S-S – макромолекула по суті регенерується



або



При цьому виділяється теплота (Q), яка внаслідок теплопередачі відводиться в довкілля. Відтак відбувається трансформація енергії іонізуючого випромінювання в теплову. Після цього процес поглинання іонізуючого випромінювання та регенерації макромолекул сірки знову циклічно повторюється.

Отримані результати пов'язані із дослідженням кислотної конверсії натрій тіосульфату можуть слугувати підґрунтям для розроблення високоефективної технології переробки відхідних розчинів натрій тіосульфату з отриманням дешевих та ефективних радіаційно-захисних матеріалів.

Висновки. Встановлено, що продуктам отриманим кислотною конверсією натрій тіосульфату за присутності іоногенних ПАР притаманні радіаційно-захисні властивості. Із збільшенням середньої молекулярної маси полімерного продукту, його здатність до поглинання іонізуючого випромінювання зростає.

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження радіаційно-захисних властивостей полімерної сірки, отриманих за наявності в реакційній системі додатків – донорів радикалів.

Список літератури:

1. Енергетичні ресурси та потоки. – Київ: Українські енциклопедичні знання, 2003. – 472 с.
2. Паливно-енергетичний комплекс України на порозі третього тисячоліття. – Київ: Українські енциклопедичні знання, 2001. – 400 с.
3. Брегер А.Х. Радиационно-химическая технология и научно-технический прогресс / А.Х. Брегер // Ж. Всес. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1990, – Т.35, -№ 6. – С.717 – 724.

4. **Королев Е.В., Прошин А.П., Соломатов В.И.** Серные композиционные материалы для защиты от радиации / Е. В. Королев, А. П. Прошин, В. И. Соломатов. – Пенза: ПГСА, 2001. – 210 с.

5. **Орловський Ю.И.** Радиационно-защитные свойства полимерсерного бетона / Ю. И. Орловский, А.П. Прошин // Известия вузов. Строительство. – 2004. - № 9. – С. 21-26.

6. Пат.43216 А. Україна. Спосіб отримання полімерної сірки. (Україна) / В.Т. Яворський, З.О. Знак, А.Б. Гелеш. – № 2001042418; Заявл.10.04. 2001р.; Опубл. 15.11.2001р.; МКІ С 01В17/12; Бюл. №10. – 2 с.

7. **Знак З.О.** Утилізація відходів коксохімічних виробництв з одержанням радіаційно-захисних матеріалів / З. О. Знак, В.О. Васійчук // Пожежна безпека: Зб. наук. пр. – Львів: ЛДУ БЖД, 2007. – № 10. – С. 16-21.

8. **Сигэру Оаэ.** Химия органических соединений серы / Оаэ Сигэру. – М.: Химия, 1975. – 511 с.

*З.О. Знак, д-р техн. наук, доцент, И.М. Романович, В.А. Васійчук, канд. техн. наук, доцент
(Национальный университет "Львовская политехника")*

О.Ф. Бабаджанова

(Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности)

УТИЛИЗАЦИЯ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Статья посвящена комплексному решению проблем разработки новых радиационно-защитных материалов и утилизации многоотходных отходов коксохимических производств. Цель работы состояла в исследовании радиационно-защитных свойств полимерной серы, полученной кислотной конверсией тиосульфата натрия в присутствии олигомерных ионогенных поверхностно активных веществ. Установлено, что коэффициент ослабления ионизирующего излучения возрастает с увеличением молекулярной массы полимера. Это обусловлено уменьшением энергии связи между атомами меры в макромолекуле. Полученные результаты могут служить основой для разработки новой технологии полимерной серы как дешевого эффективного радиационно-защитного материала.

Ключевые слова: ионизирующее излучение, радиационно-защитные материалы, тиосульфат натрия, полимерная сера.

*Z.O. Znak, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, I.M. Romanovych
V.O. Vasiychuk, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor
(Lviv Polytechnic National University)*

*O.F. Babadzhanova, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor
(Lviv State University of Vital Activity Safety)*

UTILIZATION OF TIOSULPHATE SODIUM WITH OBTAINING RADIATION- PROTECTIVE MATERIALS

The article deals with a comprehensive solution of the new radiation- protective materials development and utilization of products of large tones of waste of coke-chemical industry. The aim of the work is the investigation of the analysis of the radiation- protective properties of polymeric sulphur, obtained by the acid conversion of tiosulphate sodium with oligomeric ionogeneous surface-active substances. It is established that the coefficient of attenuation of the ionizing emission grows with an increase of the molecular weight of polymer. This is caused by the decrease of binding energy between the atoms of measure in the macromolecule. The obtained results can serve as basis for developing the new technology of polymeric sulphur as cheap effective radiation- shielding material.

Key words: the ionizing emission, radiation-shielding materials, sodium thiosulphate, polymeric sulphur.